

Estudio de la reacción de oxidación química de Cianuro para el tratamiento de aguas residuales de una Empresa Minera

Juan Camilo Barrientos^a

Jose David Medina^b

^a Estudiante de Ingeniería de Procesos, Universidad EAFIT, Medellín Colombia

^b Profesor, Asesor del Proyecto de Grado, Departamento de Ingeniería de Procesos, Universidad EAFIT, Medellín, Colombia

Resumen

Este trabajo estudia la reacción de oxidación química de Cianuro (CN^-) por peróxido de hidrógeno (H_2O_2) catalizado con sulfato de cobre (CuSO_4) en una empresa minera de Antioquia, Colombia. Se efectuó un diseño de experimentos de factorial completo con relación entre la concentración del reactivo H_2O_2 y el catalizador CuSO_4 con la concentración del CN^- y el tiempo de reacción, como factores y concentración de CN^- al final de la reacción como variable de respuesta. Se obtuvo que la reacción se completa entre 1.45 a 4 horas, con un mínimo valor de 1.694 g H_2O_2 : g CN^- . Así mismo, se observó que el catalizador aumenta la velocidad de reacción hasta un 50% de la velocidad sin ser catalizada y su uso es estrictamente necesario para reacciones que necesitan tiempos menores a 3 horas y un costo total viable de dosificación. Además, el modelo se validó de manera experimental y con parámetros cinéticos, se encontró que la dosificación de H_2O_2 y CuSO_4 en las relaciones de 1.899g H_2O_2 : g CN^- y 18% de la concentración CuSO_4 por la concentración inicial de CN^- cumplen la normativa ambiental para vertimientos y requisitos operacionales de la planta. Finalmente se diseñó e implementó el sistema de tratamiento acá propuesto en la mina lográndose reducción de concentración de CN^- libre desde 2,000 ppm hasta menos de 1 ppm en la descarga al efluente.

1. Introducción

Debido a las grandes riquezas de oro que posee Colombia, la explotación de este mineral es un promotor del crecimiento económico del país, contando con una producción de 32,569 kg para el 2017 representando el 16.48%, del PIB minero y el 0.31% del PIB total [1]. Actualmente, su explotación tanto de manera aluvial como subterránea se realiza principalmente en los departamentos de Antioquia, Chocó, Risaralda y Nariño.

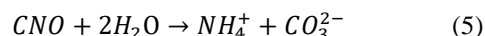
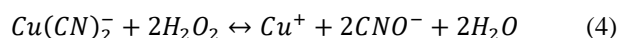
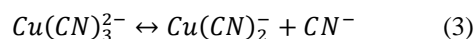
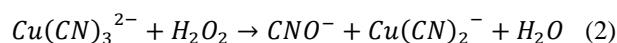
Cuando la minería de Oro se realiza de forma subterránea, su extracción se desarrolla a través de un proceso de separación fisicoquímica en plantas beneficio, haciendo que este proceso se caracterice por el gran impacto ambiental y social, generado principalmente por el vertimiento a los efluentes hídricos de sustancias tóxicas, entre ellas el Cianuro y Mercurio. En Colombia, a causa de la minería no regulada, los ríos han sido contaminados y se han visto afectadas tanto en los ecosistemas acuíferos como en las comunidades aledañas; según la Contraloría General de la Nación, “por lo menos 17 departamentos padecen la contaminación de sus aguas con Mercurio y Cianuro” [2]. Por lo cual, se estableció en la Resolución 0631 del 2015» la regulación de vertimientos para la industria Minera, una concentración máxima de 1 mg/L de Cianuro total en las descargas de las Empresas.

El Cianuro (CN^-) es un radical de carbón-nitrógeno encontrado en gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos, es usado principalmente en la industria minera de oro por su alta afinidad a realizar complejos estables con este y otros metales como la plata, zinc, cobre entre otros. Sin embargo, es altamente tóxico; incluso

en bajas concentraciones, los iones radicales interfieren en la respiración celular ocasionando su muerte y así mismo, el CN^- facilita la movilización de metales tóxicos al interior de seres vivos.

La oxidación con peróxido de hidrógeno (H_2O_2), se destaca entre los tratamientos de eliminación de CN^- , debido a la facilidad y bajo costo de instalación del proceso [3] y de la eficacia de remoción de los diferentes tipos de CN^- en solución en tiempos de 3 y 4 horas [4]. El H_2O_2 oxida el CN^- para producir Cianato (OCN^-), compuesto menos tóxico que el CN^- (1) y que es fácilmente hidrolizable en amoníaco (5); *Tae-Yoon Lee, 2004*, en sus estudios cinéticos cataloga la reacción de primer orden favorecida en pH alcalinos y catalizada por iones de Cobre (Cu^{+3}) [5]; *Chergui S, 2015* destaca temperaturas óptimas de 20°C a 35°C y una dosificación de H_2O_2 con una relación molar de 1.5 a 6.1 $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$ [6]. El sistema de detoxificación normalmente se realiza en tanques abiertos y aunque la reacción es catalítica homogénea, “la agitación es necesaria para realizar la mezcla de los reactivos y evitar precipitado en los tanques.” [7]

El H_2O_2 es efectivo para el tratamiento de cianuros libres, cianuros disociables en ácido débil (WADs) y complejos cianurados de metales como lo son: el Cobre, el Zinc y el Cadmio, los cuales son oxidados, ocasionando su precipitación espontánea (2-4). [8].



El Cobre (Cu^{+3}) se adiciona como Sulfato de Cobre Pentahidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), para formar complejos de CN^- y Cu^{+3} , el cual se descompone para formar cianógeno; que, en solución alcalina se descompone en Cianuro e iones de Cianato [9]. El final de la reacción se presenta con la formación de un precipitado de color café opaco por el efecto de $Cu(OH)_2$ que actúa como un catalizador heterogéneo para descomponer el exceso de H_2O_2 . *Sarla, 2004*, destaca que se debe tener en consideración que, sin la presencia del catalizador, los Cianuros alcalinos son paradójicamente los más refractarios en cuanto a la oxidación del H_2O_2 [9].

Otro método realizado en el tratamiento de aguas cianuradas es la atenuación natural, que consiste en ubicar y retener las soluciones de cianuro por largos periodos de tiempo en estanques o relaves de colas que sufren reacciones naturales de atenuación que disminuyen las concentraciones mediante la degradación de CN^- [10]. Esta reacción natural es una combinación de procesos físicos, químicos y biológicos que incluyen: la volatilización (remueve un 90% del cianuro libre.), la foto descomposición, la oxidación química, la oxidación microbiana, la precipitación química, la hidrólisis y la precipitación en sólidos [11].

El caso de estudio a evaluar es una empresa minera de Oro en el departamento de Antioquia que usa el CN^- como fuente de separación. Esta planta posee en su sistema de tratamiento, los procesos de oxidación química y atenuación natural. La reacción de oxidación ocurre en tanques abiertos con agitación constante que descarga la solución en un estanque de relaves junto con otras descargas de residuos de la planta, en la cual ocurre la atenuación natural para ser vertida al efluente hídrico (Figura 1)

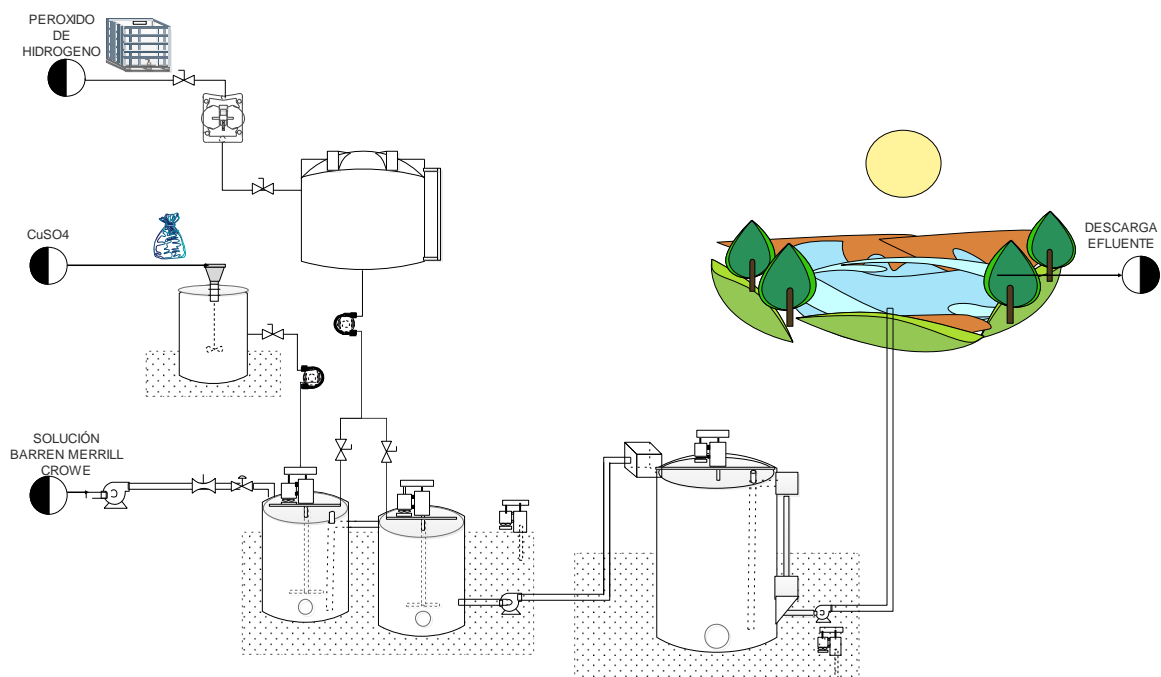


Figura 1: Diagrama proceso de detoxificación de solución año 2018.

El tanque de relaves recibe del sistema de tratamiento de solución un 75% del total de CN^- y hasta un 70% del volumen que acumula diariamente por lo que, con base a los datos tomados y reportados en este artículo, los parámetros empleados en la detoxificación de oxidación química son insuficientes para reducir el CN^- a bajos niveles en la descarga hacia la piscina de atenuación natural y que ésta pueda remover el remanente de este compuesto tóxico antes de que esta agua sea liberada al efluente. Por lo tanto, existe la necesidad de realizar un análisis del comportamiento de la detoxificación por oxidación del CN^- para controlar la reacción y evaluar opciones de mejora en cuanto a cantidad de reactivo y catalizador y tiempos de residencia, teniendo en consideración la variación de la concentración de CN^- y garantizar una remoción del 99% a la salida del sistema de detoxificación por oxidación química.

2. Materiales y métodos

2.1. Materiales

2.1.1. Insumos

El Peróxido de Hidrogeno “usado en la reacción de oxidación química” se emplea al 50%v/v con una densidad de 1.134g/ml y el Sulfato de Cobre Pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) es usado para diluir los iones de Cu^{+3} con un contenido del 25%, en una solución al 7,5% w/v; ambos compuestos cotizados en \$1,878/kg y \$5,899/kg respectivamente y provistos por CISPROQUIM de Bogotá.

El CN se toma directamente de la descarga del sistema de la planta beneficio con una concentración desde 1500 hasta 2000 ppm, medido con Nitrato de Plata (AgNO_3) (artículo 101512 de EMSURE) al 100% de pureza como agente titulante preparado al 0.0045N y 5-(4-Dimetilaminobencilideno)-rodanina (artículo 103059 de MERCK) como indicador.

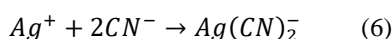
2.1.2. Equipos

En la medición de concentración de CN^- por titulación, se hace uso de una Bureta digital para la precisión en volumen de AgNO_3 añadido con una tolerancia de 0.01 mL y un agitador magnético para homogenizar la solución. Los experimentos se realizan en *Beakers* de 500 mL y micropipetas de 1 mL y 5 mL para la dosificación del H_2O_2 y CuSO_4 en los volúmenes propuestos en el diseño de experimentos.

2.2. Métodos

2.2.1. Medición de Cianuro

Las mediciones del cianuro se realizan en el laboratorio químico de la planta, para el CN^- por el método normalizados de titulación referenciado de APHA Method 4500-CN, que consiste en determinación por volumetría y se realiza con una solución de Nitrato de Plata (AgNO_3), en el acomplejamiento de los iones de Plata (Ag) y el CN^- para formar el argentocianuro.



En ausencia de CN^- , los iones Ag se combinan con el indicador formando un complejo color salmón, indicativo de la finalización de la reacción. Así, con el volumen utilizado de la solución del AgNO_3 (conociendo su concentración) antes del cambio de color y el volumen de la muestra de se calcula la concentración de CN^- [12] con la siguiente ecuación:

$$[\text{CN}^-]_{\text{ppm}} = \frac{\text{Volumen } \text{AgNO}_3 \text{ (mL)}}{\text{Volumen } \text{CN}^- \text{ (mL)}} * \frac{52,014 \text{ mgCN}}{\text{mol}} * 0.00445 \text{ N } \text{AgNO}_3 \quad (7)$$

2.2.2. Objetivo 1: Diseño de Experimentos

Con el fin de encontrar una dosificación viable de las sustancias en el sistema de detoxificación, se realizó un diseño de experimentos con un diseño factorial completo de 3 variables y 3 niveles, que involucra el H_2O_2 , CuSO_4 y el tiempo de reacción, los cuales tienen los siguientes niveles:

- El rango de dosificaciones de H_2O_2 se establece como una relación de acuerdo con las concentraciones de CN^- monitoreadas. Se emplean relaciones máxicas de 0.43 a 2 gramos de peróxido por gramo de CN^- presente en solución, y es escogido debido a que se quiere incluir:
 - a. Como límite superior, 2 g de H_2O_2 por g de CN^- ya que se reporta rangos de dosificación en la industria de 2-8 [8] y en experimentos preliminares se encontró que a esta dosificación la reacción se completa en el rango de tiempo escogido.
 - b. Los datos reportados en la planta de dosificación son de 0.43 g de H_2O_2 por g de CN^- , por ende, se escoge este valor para analizar el estado actual del sistema de detoxificación.
 - c. Según la estequiometría de la reacción se necesitan 1.31 g de H_2O_2 por g de CN^- , con el fin de analizar un punto intermedio con un punto central de 1.23 g de H_2O_2 por g de CN^- para los límites planteados.
- El CuSO_4 , posee Cu necesario para catalizar la reacción de oxidación. La unidad escogida para analizar esta variable es el porcentaje de la Concentración de CuSO_4 sobre la concentración inicial de CN^- ($[\text{CuSO}_4]/[\text{CN}^-]_{\text{i}}\%$) y se analiza un rango de (0-18) % de la concentración de cianuro inicial.
- El Tiempo de residencia de la reacción se reporta en un rango de 1 a 5 horas. Este rango es descrito para encontrar el tiempo efectivo que toma la reacción en desarrollarse, basado en los reportes que

mencionan que la reacción se completa en un intervalo de 20 min a 4 horas [4] y a que en la planta de beneficio se tienen varios tiempos de residencia disponibles por la variación de caudal de la solución que entra al sistema.

Por último, como resultado del diseño, se reporta la Remoción de CN^- (R), como la disminución de la concentración.

$$Remoción = \frac{(C_{inicial} - C_{actual})}{C_{inicial}} * 100 \quad (8)$$

El diseño posee 27 tratamientos con los siguientes parámetros constantes:

- Temperatura ambiente (30 °C).
- Agitación de 150 RPM.
- Volumen de 0.5 Litros.
- pH 13.

Los resultados de los datos experimentales se analizaron en los programas de Excel 2016 y Rstudio64bits, para realizar el manejo estadístico donde se encontraron las funciones predichas con sus determinados coeficientes de parámetros y las superficies de respuesta, para estudiar el comportamiento de las variables y su interacción en el efecto de la remoción de CN^- .

En el análisis de los datos (ANEXOS) tomados para los factores y niveles escogidos se escogió una función logarítmica para reducir la dispersión de los residuales y ajustar el R^2 de la función predicha. Así se plantea la siguiente ecuación:

$$\log(\bar{R}) = \beta_0 + \beta_1 * H_2O_2 + \beta_2 * CuSO_4 + \beta_3 * To + \beta_4 * (CuSO_4 * To) + \beta_5 * (H_2O_2 * CuSO_4) + \beta_6 * (H_2O_2 * To) + \beta_7 * (H_2O_2)^2 + \beta_8 * To^2 \quad (9)$$

2.2.3. Objetivo 2: Evaluación de la reacción en el tiempo

Con la dosificación encontrada del H_2O_2 y el $CuSO_4$ en el diseño de experimentos, se analizó el comportamiento de la reacción en el tiempo mediante un análisis cinético en un reactor *Batch*, del cual, se reportó una ecuación respecto a la descomposición del CN^- (10) mediante el uso del método de mínimos cuadrados.

$$-r_{CN} = K * [CN^-]^\alpha \quad (10)$$

Con el fin de comprobar el comportamiento esperado de los reactivos encontrados en el diseño de experimentos y confrontar el reporte de la literatura que establece una reacción de primer orden [3].

2.2.4. Objetivo 3: Diseño conceptual del Reactor

Se desarrolló un diseño conceptual con las propuestas de solución y su viabilidad económica con las respectivas recomendaciones en modificaciones físicas y operacionales del sistema de detoxificación para garantizar la efectividad de la reacción. Para el cumplimiento de este propósito:

- Se hizo uso de la ecuación de diseño de un reactor CSTR (11) para encontrar un volumen y tiempo de reacción mínimamente necesarios y compararlos con los parámetros reales.

$$V = \frac{F_{AO} - F_A}{-r_a} \quad (11)$$

3. Resultados y análisis

3.1. Definición del caso base

Con base a la información recopilada del sistema de detoxificación, la dosificación de H_2O_2 y CuSO_4 se realizan dependiendo del caudal de solución de CN^- a detoxificar, por lo que el reactivo y el catalizador dosificados presentan la misma concentración sin tener en cuenta la cantidad de CN^- presente. Esta dosificación es de 1.2 Litros de H_2O_2 y 4 Litros de CuSO_4 por metro cubico de solución, que corresponden a las siguientes concentraciones de los reactivos.

Tabla 1: Dosificación de H_2O_2 y CuSO_4 en detoxificación por m^3 de solución en 2018:

Parámetros	H_2O_2	CuSO_4
Vol (L/m^3)	1.2	4
ppm	671	300
M (mol/L) $\cdot 10^{-3}$	19.74	1.2

La solución que descarga la planta beneficio posee una concentración variante de CN^- y en diferentes mediciones realizadas se encuentra en un rango entre 1,500 ppm hasta 2,000 ppm, un pH de 13 y caudales entre 1 a 8 m^3/h con un volumen total de residencia en los tanques de agitación de 50 m^3 . Con estos parámetros de operación, la remoción final alcanzada por las dosificaciones realizadas para el año 2018 se presentan en la tabla 2.

Tabla 2: Diagnóstico Final del Proceso de detoxificación de la planta para el 2018

Concentración (ppm)	H_2O_2 (L)	$\text{g}(\text{H}_2\text{O}_2:\text{CN}^-)$	CuSO_4 (L)	$[\text{CuSO}_4]/[\text{CN}^-]_i$	Remoción máxima
1,500	1.2	0.454	4	20%	34%
2,000		0.340		15%	30%

Como resultado se muestra la ineffectividad de los parámetros de detoxificación para remover el CN^- en cuanto a dosificación de reactivos, y por ende se realiza el siguiente estudio.

3.2. Diseño de Experimentos

La tabla 3, ilustra los coeficientes β_i con sus respectivos residuales, obtenidos luego del ingreso de los datos al software Rstudio:

Tabla 3: Coeficientes y nivel de significancia para la función escogida

	Estimado	Error std.	Valor t.	Pr(> t)	Significancia
(Intercepto)	0.0038083	0.1557271	0.0245	0.980759	
H_2O_2	3.7751199	0.1864369	20.2488	7.78E-14	***
CuSO_4	6.8945036	0.7956561	8.6652	7.72E-08	***
To	0.4012349	0.0730697	5.4911	3.25E-05	***
$\text{CuSO}_4:\text{To}$	-0.5189162	0.1729276	-3.0008	0.007673	**
$\text{H}_2\text{O}_2:\text{CuSO}_4$	-2.5783422	0.4325892	-5.9603	1.22E-05	***
$\text{H}_2\text{O}_2:\text{To}$	-0.068791	0.0194665	-3.5338	0.002372	**
H_2O_2^2	-0.8669488	0.0688676	-12.589	2.33E-10	***
To^2	-0.0277881	0.011005	-2.525	0.021175	*
Códigos de significancia: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1					

Multiple R-squared: 0.9899, Adjusted R-squared: 0.9855					
F-statistic: 221.3 on 8 and 18 DF, p-value: 2.274e-16					
Analysis of Variance Table					
Response: LOGR					
	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
FO(H2O2, CuSO4, Tiempo)	3	17.9997	5.9999	516.0465	< 2.2e-16
TWI(CuSO4, Tiempo)	1	0.1047	0.1047	9.0046	0.007673
TWI(H2O2, CuSO4)	1	0.4130	0.4130	35.5246	1.223e-05
TWI(H2O2, Tiempo)	1	0.1452	0.1452	12.4878	0.002372
PQ(H2O2, Tiempo)	2	1.9166	0.9583	82.4247	8.682e-10
Residuals	18	0.2093	0.0116		
Lack of fit	18	0.2093	0.0116		
Pure error	0	0.0000			

Se puede observar que los coeficientes para las variables H_2O_2 , $H_2O_2^2$, $CuSO_4$, To , y $H_2O_2:CuSO_4$ poseen una alta significancia para el modelo, seguido en orden de importancia los coeficientes de $H_2O_2:To$, $CuSO_4:To$, To^2 y el β_0 , estos niveles de importancia infieren en el alto impacto del agente oxidante para que la reacción se realice, seguido del catalizador que solo afecta la velocidad de remoción y por último, el tiempo que demuestra que por sí solo, el CN^- no se degrada a una tasa importante para el modelo, pero si funciona para visualizar los estados de la remoción con la combinación del H_2O_2 y $CuSO_4$.

Esta combinación de coeficientes en la función predicha reporta una R^2 múltiple: 0.9899, un R^2 ajustado de 0.9855 y un valor de p: 2.274e-16. Con estos resultados, se demuestra que el modelo se adecua a los resultados obtenidos en los experimentos en los rangos de (0.433 – 2.033) g H_2O_2 : g CN^- , (0 – 18) % $[CuSO_4]/[CN^-]$ y para un tiempo de 1 - 5 horas.

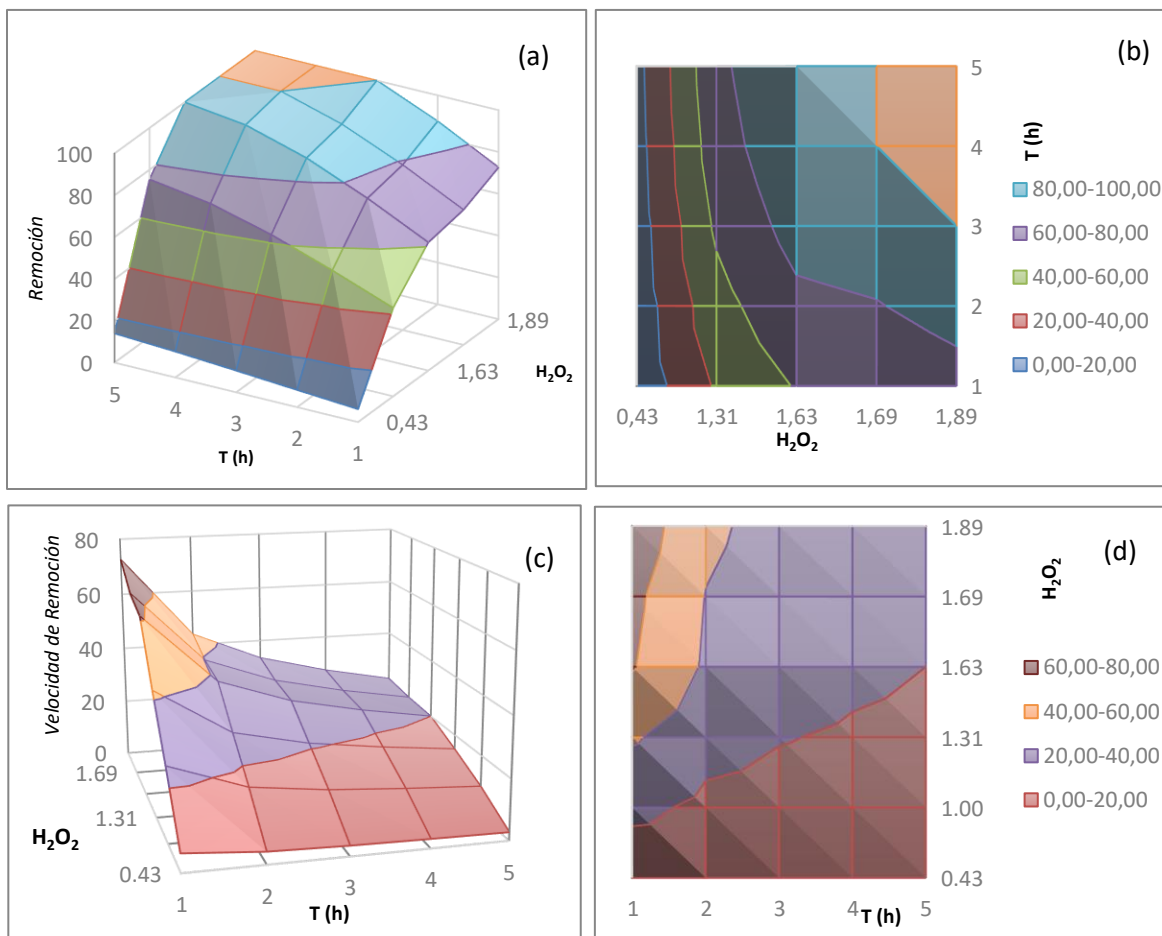
3.2.1. Relación H_2O_2 vs Tiempo

El factor de más alto impacto en la remoción es el H_2O_2 , ya que es el agente oxidante y es el propulsor de la reacción. A mayor cantidad de H_2O_2 la reacción alcanza una remoción más alta donde se puede observar que la mayor remoción se efectúa al cabo de la primera hora y en el transcurso del tiempo analizado la remoción puede aumentar hasta un 39% para alcanzar el punto máximo posible para cada dosificación.

En la gráfica 2, se encuentra el comportamiento de la reacción solo con la participación del H_2O_2 y el tiempo analizado. se puede observar que la reacción de oxidación alcanza su máxima velocidad en la primera hora y posteriormente va disminuyendo a medida que avanza la reacción hasta la cuarta hora, más allá de este tiempo, los incrementos de remoción por hora se vuelven cada vez más pequeños, disminuyendo la velocidad hasta un 30% de la velocidad inicial. Aun así, la dosificación actual definida en el caso base está por debajo de la planteada por la estequiometría, en la cual especifica que el H_2O_2 necesario para que la reacción se complete es de 1.31 g por g de CN^- ; Sin embargo, para las condiciones de operación, la reacción no alcanza la remoción completa en un tiempo viable con esta dosificación ideal de relación molar. Para este caso, sin la participación del catalizador, se encuentra una dosificación de H_2O_2 de 1.6939g: g CN^- para alcanzar una remoción completa a un tiempo de 4 horas de reacción, el cual se establece como el máximo tiempo disponible de residencia en

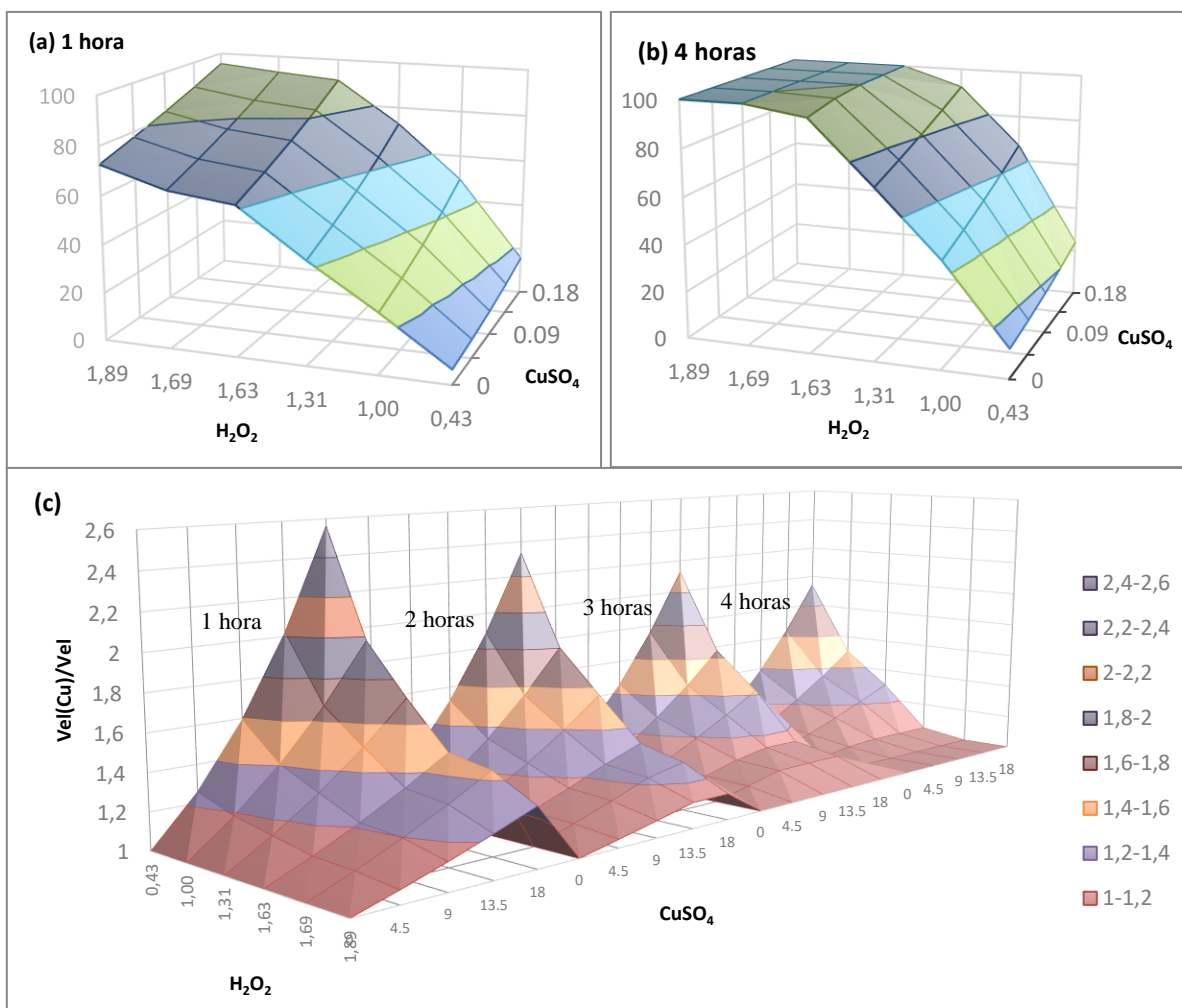
escala de laboratorio y para un tiempo mínimo de 2 horas y 46 minutos se obtiene una dosificación de 2.03 g: g CN^- .

3.2.2. Relación CuSO_4 vs Reacción



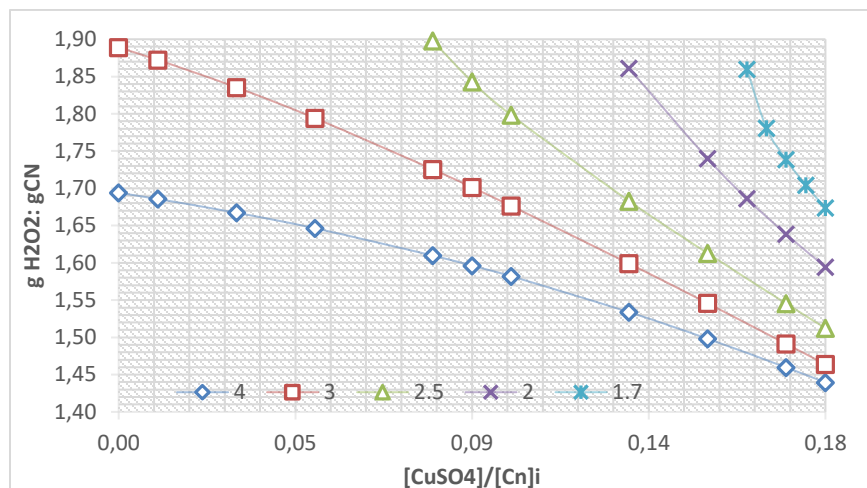
Gráfica 1: Relación de H_2O_2 vs tiempo, para la remoción de Cianuro (a y b) y para la velocidad de remoción (c y d)

El CuSO_4 aporta el Cu^{+3} para el acomplejamiento de las moléculas de CN^- en la formación de $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ y $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ que tienen gran afinidad por el H_2O_2 y, por lo tanto, mejora la velocidad de degradación [13]. Según el Diseño de experimentos planteado, al usar el catalizador se logra una remoción mayor en la primera hora en comparación cuando sólo se encuentra el H_2O_2 . Al finalizar las 4 horas las dosificaciones de H_2O_2 desde 1.45 g: g CN^- alcanzan a completar la remoción de CN^- . Este valor es un supuesto de la mínima dosificación de H_2O_2 con la máxima cantidad de catalizador analizado, sin embargo, a mayor dosificación de H_2O_2 el efecto del catalizador a la velocidad de reacción es bajo, identificando que a lo sumo la velocidad aumenta 1.5 veces, la cual es una relación pequeña en comparación con bajas dosificaciones de H_2O_2 , donde alcanza 2.5 veces la velocidad original.



Gráfica 2: Relación $CuSO_4$ vs H_2O_2 en la remoción a 1 hora (a) y 4 horas(b), y la relación de velocidad respecto al $CuSO_4$ para cada dosificación de H_2O_2 a cada hora (c).

Finalmente, el modelo establecido del diseño de experimentos obtiene combinaciones de diferentes dosificaciones de H_2O_2 y $CuSO_4$ que alcanzan a tener una remoción del 100% a tiempos definidos. En la gráfica 3, se presenta estas combinaciones a horas específicas y como principal análisis se obtiene una disminución de la dosificación de H_2O_2 con el aumento $CuSO_4$, pero esta disminución es representativa a tiempos menores de 3 horas en donde se puede observar una disminución cuadrática, y a tiempos más pequeños, esta curvatura se vuelve más estrecha. Sin embargo, para tiempos mayores de 3 horas, el efecto del catalizador es menor a la disminución de la dosificación de H_2O_2 .

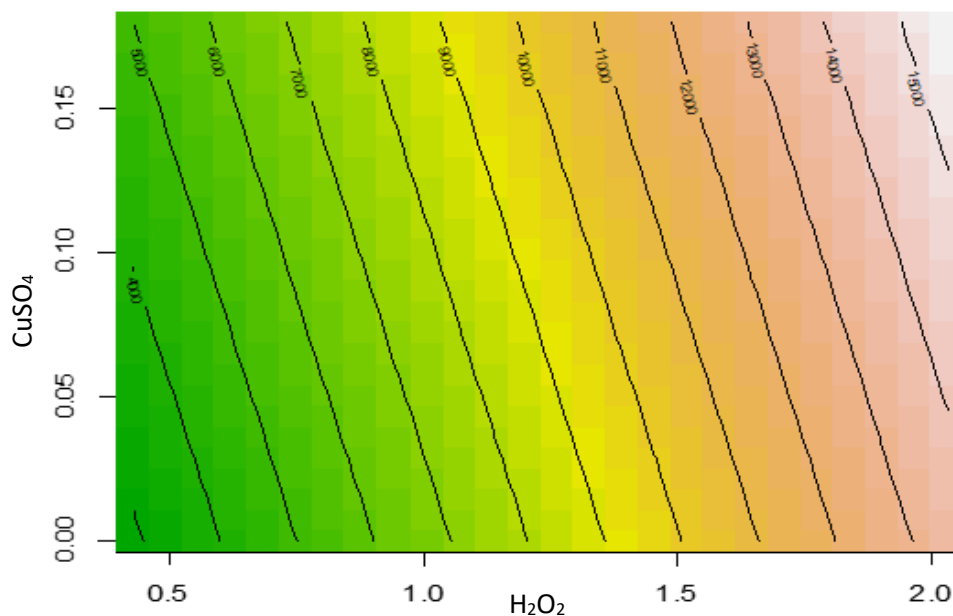


Gráfica 3: Combinación de dosificaciones de H_2O_2 y $CuSO_4$ para remociones del 100% a diferentes tiempos en horas.

3.2.3. Viabilidad de las dosificaciones propuestas

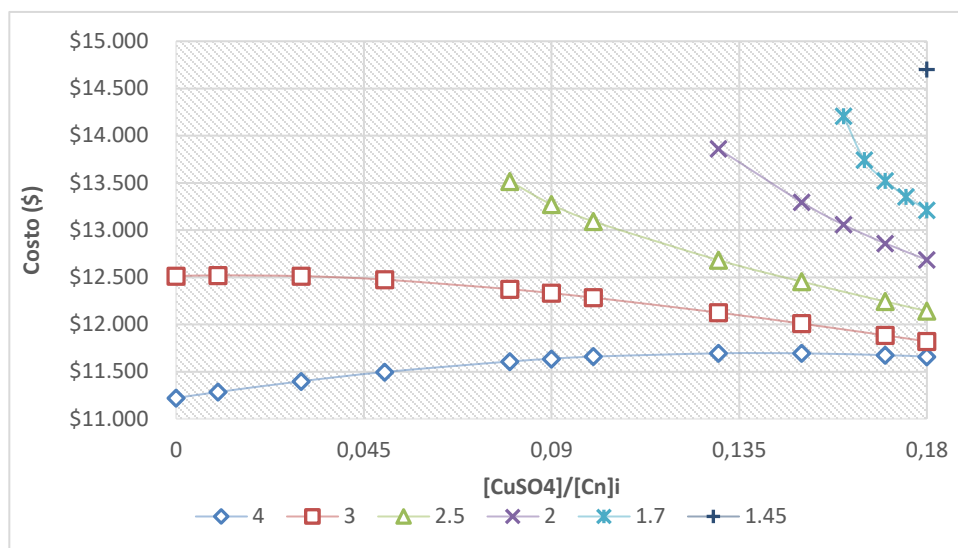
Los costos de los reactivos se analizaron para los parámetros de H_2O_2 y $CuSO_4$ establecidos en el modelo con una función de costo (12) expresada en la gráfica 4.

$$\text{Costo Total (\$)} = 21.58 + 6,612.93 * H_2O_2 + 11,917.19 * CuSO_4 + 3.77 * (H_2O_2)^2 \quad (12)$$



Gráfica 4: Costos de las sustancias dosificadas por metro cúbico de solución de CN a 2000ppm

Así, aplicando la función de costos para las dosificaciones de reactivos encontrados en la gráfica 3 se obtiene la gráfica 5 donde se puede observar el costo asociado al consumo por combinación de dosificaciones y se puede observar que el costo aumenta con el aumento de $CuSO_4$ que alcanzan la remoción a 4 horas, pero para las combinaciones de dosificaciones que alcanzan la remoción completa a tiempos iguales o menores de 3 horas el gasto del $CuSO_4$ reduce el costo total de manera cuadrática.



Gráfica 5: Costo total de la combinación de reactivos al aumento del CuSO_4 para remociones completas a diferentes tiempos analizados.

Aun así, para las diferentes combinaciones encontradas se analizaron aquellas que completan la remoción a 4 horas con sus respectivos costos por metro cúbico (m^3) de solución a detoxificar y se muestran algunas de estas combinaciones en la tabla 4.

Tabla 4: Combinación de Dosificación de H_2O_2 y CuSO_4 para 1 m^3 de solución con 2,000 ppm de CN⁻ con sus respectivos costos para remociones a 4 horas.

Opción	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Relación H_2O_2	1.694	1.686	1.667	1.646	1.610	1.596	1.566	1.534	1.498	1.460	1.439
Relación CuSO_4 %	0	1	3	5	8	9	11	13	15	17	18
Dos H_2O_2 L	5.975	5.946	5.881	5.807	5.678	5.630	5.526	5.410	5.284	5.149	5.078
Dos CuSO_4 L	0	0.27	0.80	1.33	2.13	2.40	2.93	3.47	4.00	4.53	4.80
Costo H_2O_2 (\$)	11,221	11,166	11,044	10,906	10,664	10,574	10,377	10,160	9,924	9,669	9,536
Costo CuSO_4 (\$)	-	118	354	590	944	1,062	1,298	1,534	1,770	2,006	2,124
Total (\$)	11,221	11,284	11,398	11,496	11,608	11,636	11,675	11,694	11,694	11,675	11,659

La tabla 4, demuestra el alto volumen de H_2O_2 en Litros por metro cúbico (L/m^3) que es necesario mínimamente para conseguir la remoción deseada sobre la dosificación actual, además se puede observar que el sobrecosto que involucra la dosificación del catalizador no involucra un cambio significativo a pesar de que reduzca la cantidad de H_2O_2 necesario hasta $0.9 \text{ L}/\text{m}^3$.

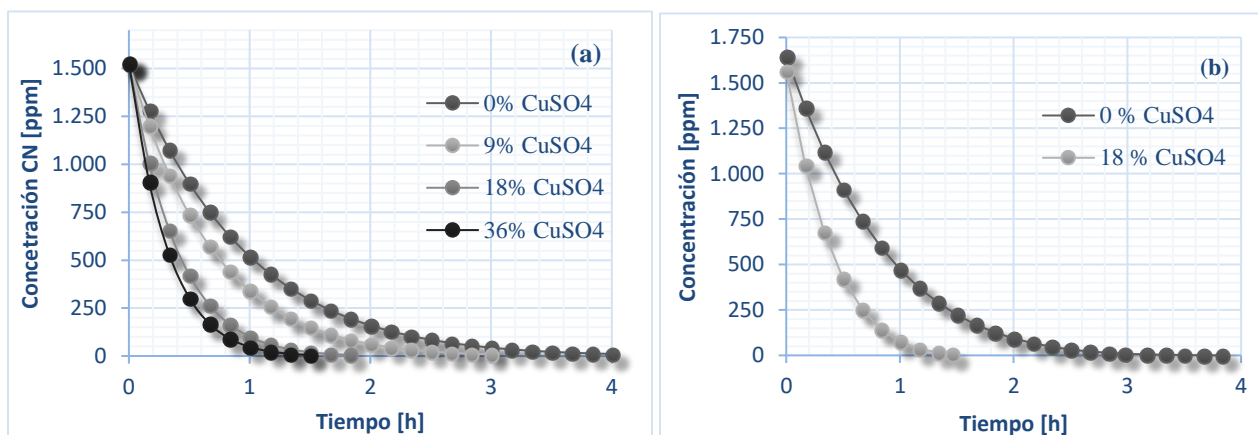
Igualmente se analizó el mínimo tiempo de residencia obtenido en el modelo para la remoción completa con la dosificación de H_2O_2 y CuSO_4 entregada por el modelo (tabla 5), destacando un aumento del costo total del 31% respecto a la primera opción que es la menos costosa en la tabla 4.

Tabla 5: Dosificación de H_2O_2 y CuSO_4 para la remoción del cianuro en el menor tiempo de residencia con el costo por m^3

Relación H_2O_2	Relación CuSO_4 (%)	Tiempo (h)	Dos H_2O_2 (L)	Dos CuSO_4 (L)	Costo H_2O_2 (\$)	Costo CuSO_4 (\$)	Total (\$)
1.899	18	1.456	6.698	4.80	12,580	2,124	14,703

3.3. Análisis de la evaluación de la reacción en el tiempo

Con la primera opción de la tabla 4, en la cual la dosificación de H_2O_2 es de 1.6939g: g CN^- (gráfica 5.a) y la dosificación máxima encontrada de 1.899g: g CN^- (gráfica 5.b) se evaluaron en un reactor *Batch* el tiempo de remoción del CN^- con el efecto del catalizador (Cu^{+3}) a diferentes concentraciones en términos del porcentaje de $[\text{CuSO}_4]/[\text{CN}^-]_i$.



Gráfica 5: Concentración de CN en ppm vs el tiempo de reacción, a diferentes concentraciones de CuSO_4 para dosificaciones de 1.6939g: gCN (a) y 1.899g: gCN (b).

Partiendo de una concentración inicial de CN^- de 1525 ppm con la dosificación de 1.6939g: g CN^- al término de las 4 horas se obtiene 10.7 ppm, es decir una remoción de 99.3%, la cual demuestra que el modelo posee un error del 0.7% respecto a la experimentación. Así mismo, para las dosificaciones de CuSO_4 en el intervalo de 0 a 18% y como también para la dosificación de H_2O_2 1.899g: g CN^- se muestran los errores en la tabla 6:

Tabla 6: Validación del DDE con experimentación a escala de laboratorio.

DISEÑO DE EXPERIMENTOS				CINÉTICA	ERROR
H_2O_2 (g: g CN^-)	CuSO_4 $[\text{CuSO}_4]/[\text{CN}^-]_i$	Tiempo (horas)	Remoción (%)	Remoción (%)	(%)
1.694	0%	4.00	100.00	99.30	0.71
1.694	9%	3.00	99.71	99.44	0.28
1.694	18%	1.64	100.00	99.83	0.17
1.694	36%	1.50	-	99.65	-
1.899	0%	2.972	100.00	99.43	0.57
1.899	18%	1.456	100.00	99.53	0.48

Este modelo representa bajo porcentaje de error respecto la remoción alcanzada, pero hay que tener en cuenta que el porcentaje de error respecto al tiempo que toma en cumplirse esta remoción es alto ya que la velocidad de reacción es muy baja y tarda mucho tiempo en llegar al valor predicho. Por lo que se trabajó con remociones de 100% en el modelo para asegurar remociones mínimas del 99% experimentalmente.

Se obtiene entonces los parámetros cinéticos de la reacción de degradación de CN^- para las diferentes combinaciones de H_2O_2 y CuSO_4 para la cual, el orden de la reacción y las constantes “K” se observan en la tabla 7:

Tabla 7: Constantes de velocidad y orden de reacción para cada concentración de H_2O_2 y $CuSO_4$

H_2O_2 (g: gCN ⁻)	1.694	1.899
Orden de la Reacción	0.918	0.810
$CuSO_4$ [$CuSO_4$]/[CN ⁻] _i %	K ₁	K ₂
0	0.817	0.656
9	1.117	-
18	1.934	1.553
36	2.399	-

Los parámetros cinéticos están sujetos principalmente al análisis de degradación del CN⁻ por lo que las ecuaciones cinéticas encontradas solo contemplan la remoción de CN⁻ en el tiempo, pero implícitamente dependen directamente de la concentración de H_2O_2 que se adiciona y otros factores como el pH y la temperatura del ambiente, siendo justificable la diferencia que se presenta con *Tae-Yoon Lee, 2004*, cuando afirma que la reacción es de primer orden en un ambiente controlado. Para este caso tenemos condiciones de pH: 13, una temperatura de 30°C y una composición de metales en solución como lo son Fe, Zn, Cu, debido a la operación de la planta beneficio.

3.4. Diseño Conceptual del Reactor

EL proceso de detoxificación de planta posee un sistema de 3 tanques conectados en serie, donde pasan los reactivos por rebose o por control de nivel con bombas centrífugas, como se observa en la figura 2. Anteriormente, se describió que se posee un volumen total, entre los 3 tanques, de 50 m³ de residencia de la reacción, y un tiempo variante por los diferentes caudales empleados en la detoxificación de CN⁻. Por ende, se acomoda el diseño del reactor CSTR (reactor continuo de mezcla perfecta).

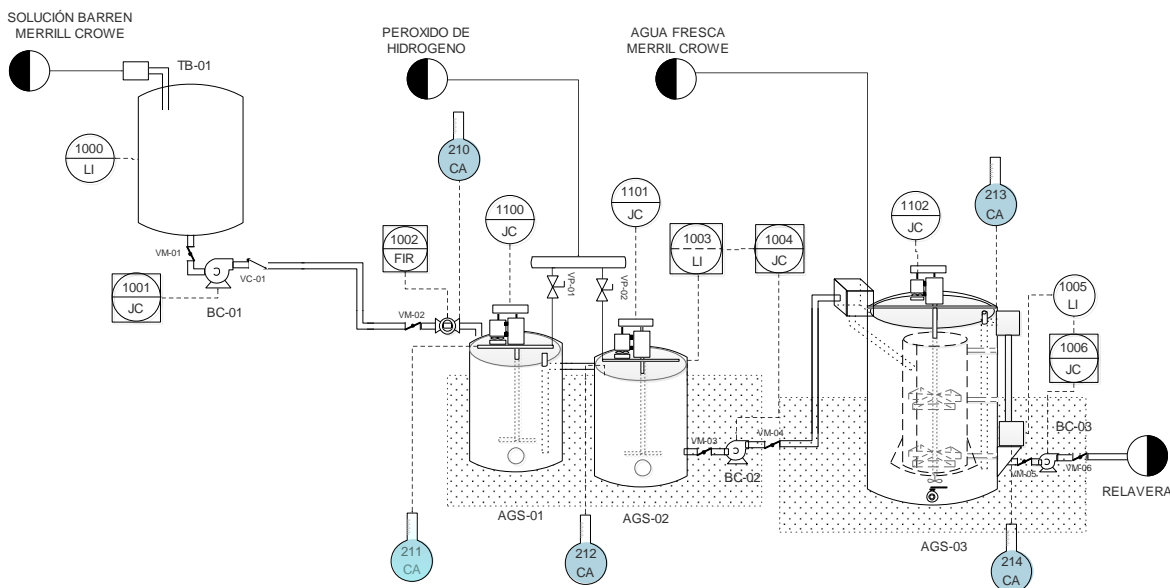


Figura 2: Proceso de detoxificación de Cianuro. Fuente Propia

El reactor CSTR es un tanque de agitación ideal, en el cual hay un caudal de alimentación de materia reaccionante y de descarga de los productos finales de la reacción [14]. Así, con base a la cinética calculada en la investigación, los parámetros operacionales, y la infraestructura del proceso de detoxificación de la planta de beneficio se realizó un diseño de un reactor CSTR para encontrar las variables óptimas del proceso.

El volumen de un reactor CSTR se calculó la con la ecuación 11:

$$V = \frac{F_{AO} - F_A}{-r_A} = \frac{F_{AO} * x}{-r_A}$$

Donde:

$$F_{AO}: \text{Flujo de Concentración de A en la alimentación} = Q * C_{AO}$$

$$F_A: \text{Flujo de Concentración de A en la descarga} = Q * C_A$$

$$-r_A: \text{velocidad de la reacción} = -\frac{dC_A}{dt}$$

En la cual, el CN es el reactivo límite y se expresa de la siguiente forma:

$$-r_{CN} = K * (C_{CN}^i * (1 - x))^{\alpha}$$

x: conversión del reactivo límite

Los parámetros de concentración y caudal fueron escogidos referente a los datos reportados en la planta beneficio, de los cuales, se escoge la máxima concentración de 2,000 ppm de CN⁻ en la alimentación y un caudal utilizado frecuentemente, en el sistema de detoxificación, de 3 m³/h, la conversión buscada fue un mínimo de 99% para obtener concentraciones menores de 20 ppm que sean tratados en el tanque de relaves, por lo que la reacción es la única función variable que cambia con la dosificación del H₂O₂ y el CuSO₄. A continuación, se presentan los volúmenes calculados:

Tabla 8: Volumen calculado para un reactor CSTR referente a las dosificaciones de reactivo y catalizador.

Relación H ₂ O ₂	1.694	1.694	1.694	1.694	1.899	1.899
Relación CuSO ₄	0	9	18	36	0	18
Volumen (m ³)	202.50	148.12	85.54	68.98	115.97	48.99

En la Tabla 8, se puede observar que para los valores de dosificación de H₂O₂ con una relación de 1.694g: gCN⁻ encontrado en el diseño de experimentos, para remociones a 4 horas en escala de laboratorio, no son suficientes para el límite de volumen de 50 m³ que posee la planta beneficio; En cambio, para la dosificación de H₂O₂ con una relación de 1.899g: gCN⁻ con la adición de CuSO₄ al 18% de la concentración inicial de CN⁻ se obtiene un volumen de 48.99, justo el necesario para cumplir la condición del espacio disponible.

Tabla 9: Diferencia entre el estado actual y la propuesta de dosificación encontrada.

	Propuesta	Condición base	Delta	Aumento
Relación H ₂ O ₂	1.899	0.340	1.559	5.58
Relación CuSO ₄	0.18	0.15	0.03	1.20
Dosif H ₂ O ₂ L	6.698	1.200	5.498	
Dosif CuSO ₄ L	4.8	4.0	0.8	
Costo H ₂ O ₂ (\$)	12,580	2,254	10,325	
Costo CuSO ₄ (\$)	2,124	1,770	3,540	
Total (\$)	14,703	4,024	10,679	3.65

El aumento de la dosificación de H₂O₂ es de 5.58 veces la dosificación actual y presenta un aumento del 20% del consumo del CuSO₄. A pesar de que gasto del catalizador es muy bajo, el H₂O₂ es un reactivo muy costoso por lo que implica un aumento del precio total 3.65 veces por m³ de solución.

Así, teniendo en cuenta la restricción de caudal del sistema se realiza una tabla de dosificación de las sustancias dependiendo de la concentración de CN^- dado.

Tabla 10: Dosificación propuesta para la Concentración de CN para un caudal de $3\text{ m}^3/\text{h}$.

CN^- ppm	H_2O_2		CuSO_4	
	L/h	mL/min	L/h	mL/min
1,500	15.07	251.19	10.80	180.00
1,600	16.08	267.94	11.52	192.00
1,700	17.08	284.68	12.24	204.00
1,800	18.09	301.43	12.96	216.00
1,900	19.09	318.17	13.68	228.00
2,000	20.10	334.92	14.40	240.00
2,100	21.10	351.67	15.12	252.00

Por lo tanto, la solución debe ser analizada en cuanto al contenido de CN^- por titulación para modificar los volúmenes de las sustancias que vayan a dosificarse, ya que el H_2O_2 aumenta 1 litro y el CuSO_4 0.72 Litros por 100 ppm de CN^- .

Esta propuesta se aplicó a la planta beneficio y con modificaciones físicas y operacionales, se aseguró un caudal de $3\text{ m}^3/\text{h}$ y que la reacción tuviera un tiempo de residencia completo sin interferencias de otras sustancias.

Finalmente, con mediciones diarias del contenido de CN^- se aseguró una reducción a un máximo de 20 ppm a la salida del sistema de la detoxificación de oxidación química para ser tratado finalmente por el estanque de relaves y ser eliminado completamente en la descarga al efluente hídrico.

Tabla 11: Concentración de CN en la descarga del sistema detoxificación

Muestra	CN^- [ppm]
1	13.108
2	5.618
3	4.213

Estos resultados demuestran que la investigación logró su objetivo de reducción de cianuro para las condiciones establecidas para la planta beneficio.

4. Conclusiones

Con el presente trabajo se consigue modelar el proceso de detoxificación de CN^- de la planta beneficio con ecuaciones de basadas en un diseño de experimentos y uno de la cinética de la reacción, para aumentar la remoción del CN^- en las descargas; Destacándose los siguientes logros en la investigación realizada:

- Se logra modelar una función de comportamiento, mediante el uso de un diseño de experimentos con un análisis de superficie de respuesta, y se encontraron varias combinaciones de dosificaciones para remover el 100% del CN^- en distintos periodos de tiempos en un rango entre 1.45 a 4 horas. El modelo presenta a escala de laboratorio, que el perfil de velocidad de la reacción es mayor en la primera hora y es representativa la remoción hasta un tiempo máximo de 4 horas donde la velocidad de remoción se reduce a un 30%, además, la influencia del catalizador dosificado en CuSO_4 afecta la reacción incrementando la velocidad hasta un 50% a las dosificaciones H_2O_2 que logran remover el 100% del CN^- , las cuales fueron mayores de 1.5g: g CN^- . Finalmente, para las diferentes dosificaciones encontradas en las sustancias que alcanzan la remoción completa, el CuSO_4 se torna con mayor

necesidad cuando se desea completar la reacción a tiempos menores a 3 horas, ya que reduce el gasto del H_2O_2 en un alto grado, y hace que la combinación de estos compuestos se vuelva más viable; Caso contrario sucede cuando se desea completar la reacción a 4 horas, solamente en este caso, la dosificación del H_2O_2 es más viable que combinar el catalizador.

- Se verifica la validez del modelo resultante del diseño de experimentos, con el análisis del comportamiento de la reacción a través del tiempo, con las dosificaciones encontradas en el primer objetivo que, completan la reacción en el máximo tiempo (4 horas) y en el mínimo tiempo (1.45 horas) analizado, presentado la remoción alcanzada con un error menor al 1%. Sin embargo, se debe tener en cuenta que este porcentaje de error en la variable de tiempo es mucho mayor por la baja velocidad que posee la reacción, no obstante, se consideró aceptable para alcanzar remociones reales del 99%. Adicionalmente, se obtienen parámetros cinéticos de la remoción de CN^- con las características implícitas del H_2O_2 y el CuSO_4 , y el comportamiento cinético encontrado se aproxima al comportamiento de orden 1 el cual es el reportado en la literatura, esta variación se considera debido a las condiciones ambientales y de operación únicas que posee la planta beneficio.
- Con las ecuaciones cinéticas encontradas se modela un reactor CSTR como simulación de los reactores que posee la planta beneficio y se logra presentar propuestas para alcanzar una mayor remoción de CN^- teniendo en consideración las condiciones del proceso en volumen, tiempo de residencia, pH, temperatura, controlando el flujo de caudal de alimentación a un valor constante y midiendo la concentración de CN^- para dosificar las sustancias al sistema. Con base a esto, se recomienda la medición de CN^- a tiempo real por medio de titulación potenciométrica que ofrece confiabilidad y automatización del proceso [12].
- El escalado de nivel laboratorio a nivel industrial involucra un aumento del tiempo requerido de reacción exponencialmente, por lo que las dosificaciones óptimas para este proceso se encontraron en el extremo superior del modelo del diseño de experimentos para el mínimo tiempo de residencia.

5. Agradecimientos

El autor desea agradecer a los jefes y directivos de la empresa minera por permitir realizar la investigación y brindarle los espacios e instrumentos en el desarrollo del trabajo. Agradecer a la universidad EAFIT por la educación recibida por parte de todos los profesores de la carrera de ingeniería de procesos, especialmente a Jose David Medina y Juan Felipe Alzate por su constante apoyo y asesoramiento en el proyecto. Finalmente, agradecimientos a Dios, a la familia y amigos por ser la base de la formación ética y personal.

6. Referencias.

- [1] P. E. P. Juan J. Manrique, «Producción y exportaciones de metales preciosos en Colombia: Análisis y Consolidación de Cifras,» MINMINAS, Bogotá, Colombia, Diciembre 2017.
- [2] R. d. E. País, «Tragedias por minería ilegal han causado casi mil muertes en Colombia,» El país.com.co, 17 Mayo 2015. [En línea]. Disponible en: <http://www.elpais.com.co/valle/tragedias-por-mineria-ilegal-han-causado-casi-mil-muertes-en-colombia.html>. [Último acceso: 1 Febrero 2018].
- [3] P. B. & C. J. D Hewitt, «Cyanide detoxification of gold cyanidation tails and process streams,» *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, vol. 121, nº 4, pp. 228-236, 2012.
- [4] J. E. V. Ospina, «Determinación de la mejor práctica industrial en el tratamiento de aguas cianuradas y propuesta de optimización,» Universidad Pontificia Bolivariana, Medellín, 2016.

- [5] Y.-S. K. & D.-S. K. Tae-Yoon Lee, «Oxidative Treatment of Cyanide in Wastewater Using Hydrogen Peroxide and Homogeneous Catalyst,» *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, vol. 39, nº 3, pp. 787-801, 2004.
- [6] A. R. Y. A. C. F. H. H. A. B. N. & A. O.-D. Salima Chergui, «Removal of cyanide in aqueous solution by oxidation with hydrogen peroxide in presence of activated alumina,» *Environmental Chemistry/Technology*, vol. 97, nº 10, pp. 1289-1295, 20 May 2015.
- [7] P. G. Leiva, «Degradación de Cianuros mediante Oxidación química en Efluentes Industriales,» Universidad de Oviedo, Asturias, España, 2012.
- [8] L. L. Ricardo, «Destrucción de Cianuros en Efluentes de la Industria Minera mediante el empleo de Reductores Químicos,» Catálisis Industrial, S.A., Tizayuca, Hidalgo. MÉXICO, 2001.
- [9] M. P. D. T. J. K. M. Sarla, "Oxidation of cyanide in aqueous solution by chemical and photochemical process," *Journal of Hazardous Materials*, vol. B116, pp. 49- 56, 2004.
- [10] F. E.-R. E. P.-G. R. &.-S. A. Nava-Alonso, «Análisis químico de cianuro en el proceso de cianuración: revisión de los principales métodos.,» *Revista de metalurgia*, vol. 43, nº 1, pp. 20-28, 2007.
- [11] A. A. Nural Kuyucak, "Cyanide and removal options from effluents in gold mining and metallurgical process," *Minerals Engineering*, no. 50-51, pp. 13-29, 2013.
- [12] F. N. A. A. U. S. C. Jiménez velasco, «Medición de cianuro libre por volumetría en presencia de especies cobre-cianuro. Determinación del punto visual y potenciométrico,» CONACYT, Monterrey, 2011.
- [13] X. Z. H. L. J. Q. Fayuan Chen, «Reaction of $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ with H_2O_2 in water under alkaline conditions: Cyanide oxidation, $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ catalysis and H_2O_2 decomposition,» *Elsevier*, nº 158-159, pp. 85-90, 2014.
- [14] A. Guadarrama, «Balances molares en sistemas de reacción,» SlideShare, 29 enero 2014. [En línea]. Disponible: <https://es.slideshare.net/alexandrogr/balances-molares-en-sistemas-de-reaccion-30605131>. [Último acceso: 11 Abril 2018].
- [15] A. d. Eaton, «Degradación de cianuros mediante oxidación química en efluentes industriales,» Universidad de Oviedo, Oviedo, 2012.
- [16] B. M. Michael, «Overview of Cyanide treatment Methods,» *Mining Environmental Management*, vol. London, pp. 28-30, 2001.
- [17] Colprensa, «80% de la minería en Colombia es ilegal, alerta la Contraloría,» El País.com.co, 19 Octubre 2017. [En línea]. Available: <http://www.elpais.com.co/medio-ambiente/contraloria-revela-que-80-de-la-mineria-en-colombia-es-ilegal-y-esta-arrastrando-el-pais.html>. [Último acceso: 1 Febrero 2018].
- [18] G. O. Víctor A. Alvarez, «Misión, eliminar 50 toneladas de mercurio,» El Colombiano, 22 Enero 2017. [En línea]. Disponible: <http://www.elcolombiano.com/antioquia/mineria-el-reto-es-eliminar-50-toneladas-de-mercurio-en-antioquia-y-choco-BN5791232>. [Último acceso: 1 Febrero 2018].
- [19] M. d. M. A. y. d. Sostenible, «Resolución 0631,» *Regulación de vertimientos para la industria Minera*, 2015.
- [20] G. A. C. L. Eaton. A D, «APHA Method 4500-CN,» de *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, Washington DC, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, American Public Health Association, 1992.

[21] G. A. C. L. Eaton A.D, «APHA Method 4500-CN C,» de *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, Washington DC, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, American Public Health Association, 1992.

ANEXO

Datos Experimentales para el diseño de experimentos

Tabla 12: corridas para el diseño de experimentos planteado en el Proyecto.

H2O2	CuSO4	Tiempo	R
0.433	0	1	5.7388
0.433	0	3	10.6529
0.433	0	5	13.1271
0.433	0.09	1	9.9198
0.433	0.09	3	15.0515
0.433	0.09	5	17.2509
0.433	0.18	1	18.7629
0.433	0.18	3	22.4742
0.433	0.18	5	25.2234
1.232	0	1	38.9824
1.232	0	3	65.2272
1.232	0	5	76.3313
1.232	0.09	1	46.3218
1.232	0.09	3	72.4011
1.232	0.09	5	81.4433
1.232	0.18	1	54.1264
1.232	0.18	3	74.6038
1.232	0.18	5	83.9754
2.032	0	1	69.9022
2.032	0	3	99.8396
2.032	0	5	99.8619
2.032	0.09	1	99.862
2.032	0.09	3	99.8707
2.032	0.09	5	99.8751
2.032	0.18	1	99.8761
2.032	0.18	3	99.8863
2.032	0.18	5	99.8902